

# ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА КИНЕТИКУ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

И. А. АНДОР и И. ДРЕВЕНИ

Кафедра общей и физической химии университета им.  
Аттилы Йожефа, Сегед

*(Поступило в редакцию 17 апреля 1984 г.)*

Изучено влияние интенсивности перемешивания на кинетику безэмульгаторной дисперсионной полимеризации метилметакрилата и его сополимеризации с бутилметакрилатом и стиролом. Обсуждены причины наблюдавшихся явлений и предложен механизм образования полимера и полимерных частиц при иницировании реакции персульфатом калия.

В настоящее время среди способов промышленного крупнотоннажного производства ряда высокомолекулярных технических материалов, доминирующим является гетерогенная, проводимая в водной среде дисперсионная полимеризация. При ее использовании открываются широкие возможности в регулировании процесса полимеризации по скорости и по качеству получаемых продуктов. О продолжающемся и в последние годы интересе исследователей и производственников к вопросам теории дисперсионной полимеризации, свидетельствует недавнее издание монографии по эмульсионной полимеризации и ее применению в промышленности [1]. Несмотря на то, что научных публикаций по разным видам дисперсионной полимеризации очень много [2—4], ряд важных вопросов кинетики и топохимии полимеризационного процесса в гетерогенных и микрогетерогенных системах остается еще невыясненным.

О влиянии интенсивности перемешивания на кинетику гетерогенной полимеризации впервые сообщили еще в 1953 г. [5]. Вопрос о механизме воздействия гидродинамических условий проведения на дисперсионную полимеризацию различных мономеров, под действием водорастворимых инициаторов, не рассматривался интенсивно исследователями и в литературе относительно мало данных, касающихся этого вопроса [6—8].

Некоторые технологические и экономические преимущества способа безэмульгаторной эмульсионной полимеризации и ее пригодность для использования в качестве модели, вследствие относительной простоты системы, для изучения влияния различных факторов на кинетику дисперсионных полимеризационных процессов, побудили нас к продолжению наших работ, опубликованных ранее [9—11].

Задача данного исследования состояла в выяснении влияния интенсивности перемешивания на начальную скорость полимеризации малорастворимого в воде мономера и его сополимеризации с нерастворимыми в воде мономерами в присутствии персульфатного инициатора.

### Объекты и методы исследования

Технические мономеры очищались от ингибитора (гидрохинона) обычными методами, аналогично описанному в предыдущем сообщении [11]. Для опытов были применены мономеры: метиловый эфир метакриловой кислоты (ММА), *n*-бутилсвой эфир метакриловой кислоты (БМА) и стирол. Очищенные мономеры имели показатель плотности, коэффициент преломления и температуру кипения, соответствующие литературным данным.

В качестве инициатора применялся персульфат калия —  $K_2S_2O_8$  (ПСК) с чистотой 99.8%, определенной иодометрически. Концентрация ПСК ( $C_{in}$ ,  $mol\ dm^{-3}$ ) рассчитывалась относительно водной фазы.

В качестве определяющего гидродинамического параметра системы, при прочих равных условиях, была принята интенсивность перемешивания, характеризующая число оборотов мешалки  $n$ , ( $s^{-1}$ ). За кинетикой полимеризации в начальных стадиях следили dilatометрически с применением магнитного перемешивания. Постоянство температуры поддерживалось водяным ультра-термостатом ( $333.15\ K \pm 0.1$ ). Соотношение мономерной и водной фаз по массе составляло 1:4.

Перед полимеризационными опытами обе фазы освобождались от растворенного в них кислорода вакуумированием и барботированием азота высокой чистоты, пропущенного через катализатор *BTS* (*Fluka*). Воспроизводимость кинетических опытов по скорости полимеризации была в пределах  $\pm 5\%$ .

Относительную молекулярную массу полученного полиметилметакрилата определяли вискозиметрически по характеристической вязкости бензольных растворов.

### Экспериментальные данные

Для выяснения влияния скорости перемешивания системы на конверсию ММА в полимер, нами были проведены полимеризации в закрытых dilatометрах. При строгом соблюдении постоянства всех условий (в том числе формы и объема dilatометров) мы изменяли только число оборотов мешалки в единицу времени и по сокращению объема системы рассчитывали конверсию в заданный момент времени. Полученные результаты представлены на *рис. 1*. Из данных рисунка следует, что при низких степенях конверсии (5–15%) зависимость последней от времени, при исследованных скоростях перемешивания, носит прямолинейный характер. Поэтому на основании полученных аналогичных данных, по тангенсу угла наклона можно было рассчитать начальные скорости полимеризаций в применяемых нами условиях.

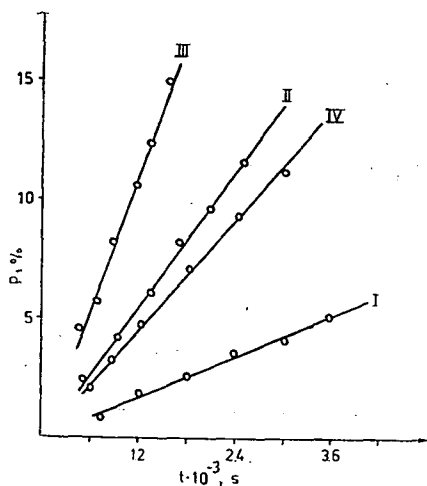
На *рис. 2* представлены рассчитанные начальные скорости полимеризации ММА при разных числах оборотов мешалки. Как видно из данных *рис. 2*, скорость полимеризации с увеличением числа оборотов мешалки сначала возрастает, затем, достигнув максимума при  $n=6$ , постепенно снижается. При данной концентрации ПСК ( $C_{in}=0.05\ mol\ dm^{-3}$ ) наблюдается возрастание

начальной скорости полимеризации с повышением интенсивности перемешивания, примерно в 5 раз.

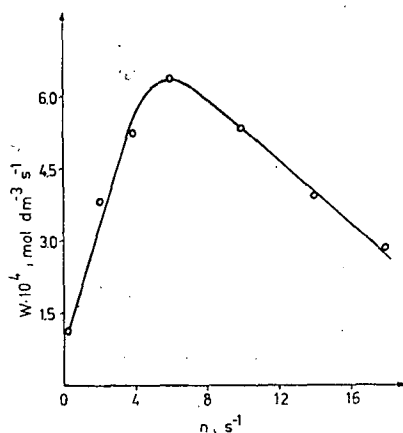
Представлял интерес изучить влияние концентрации инициатора на начальную скорость полимеризации ММА при постоянной, оптимальной по предыдущим данным, скорости перемешивания реакционной системы. Как видно из представленных на *рис. 3* данных, начальная скорость полимеризации резко увеличивается с повышением концентрации инициатора только до определенного предела ( $C_{in}=0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ ), затем наблюдается экспоненциальное снижение скорости полимеризации при более высоких концентрациях ПСК.

Ввиду того, что зависимость начальной скорости полимеризации ММА проходит через максимум, как от скорости перемешивания, так и от концентрации инициатора, мы изучили совместное влияние обоих факторов. Полученные результаты видны на *рис. 4*, из которых следует, что при оптимизации изучаемых параметров, скорость полимеризации может превосходить скорость диффузионного гетерогенного процесса, т. е. проходящего без перемешивания системы, примерно на 1.5 порядка.

Наблюдаемые нами явления в процессе образования полиметилметакрилата (ПММА) в присутствии ПСК, могут объясняться либо изменениями условий растворения и транспорта мономера к местам иницирования и роста цепей, либо изменением места элементарных актов полимеризации в микрогетерогенной дисперсной системе. Выяснению этих вопросов может оказать большую помощь изучение влияния интенсивности перемешивания на начальные скорости сополимеризации ММА с такими нерастворимыми в воде, но отличающимися друг от друга по природе мономерами, как бутилметакрилат и стирол. Экспериментальные данные, полученные при проведенных сополимеризациях представлены на *рис. 5* и *6*. В случае сополимеризации ММА с обо-



*Рис. 1.* Зависимость конверсии ММА ( $p$ ) от времени ( $t$ ) при разных интенсивностях перемешивания реакционной системы (обороты мешалки —  $n$ ,  $s^{-1}$ ): I — 0, II — 2, III — 6, IV — 18 ( $C_{in}=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ).



*Рис. 2.* Зависимость начальной полимеризации ( $W$ ) ММА от интенсивности перемешивания ( $n$ ) при  $C_{in}=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ .

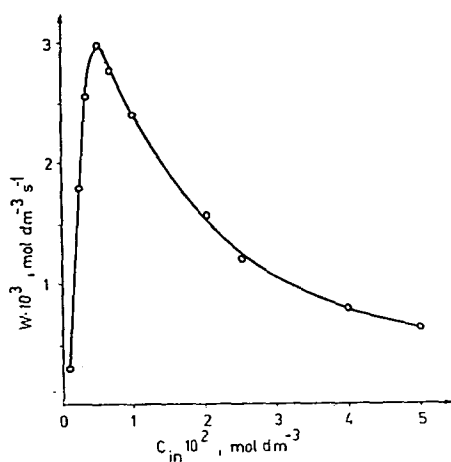


Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации ( $W$ ) MMA от концентрации инициатора (ПСК) при  $n=6$ .

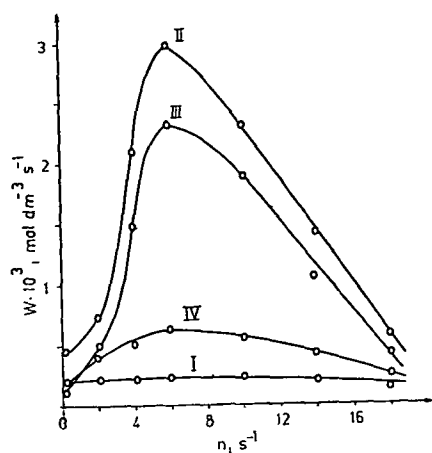


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации ( $W$ ) MMA от интенсивности перемешивания ( $n$ ) при разных концентрациях инициатора (ПСК),  $\text{mol dm}^{-3}$ : I —  $1 \cdot 10^{-3}$ , II —  $5 \cdot 10^{-3}$ , III —  $1 \cdot 10^{-2}$ , IV —  $5 \cdot 10^{-2}$ .

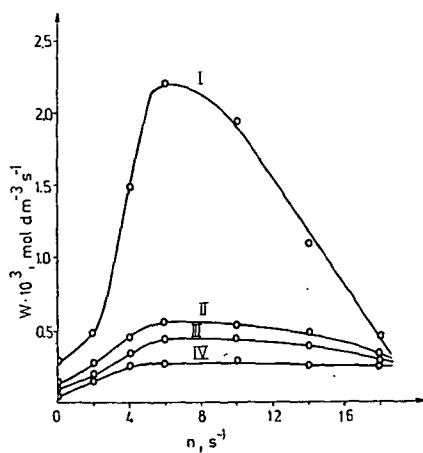


Рис. 5. Зависимость начальной скорости сополимеризации ( $W$ ) MMA с БМА от интенсивности перемешивания ( $n$ ) при разных содержаниях БМА (масс. %): I — 0, II — 10, III — 30, IV — 50 ( $C_{in}=0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

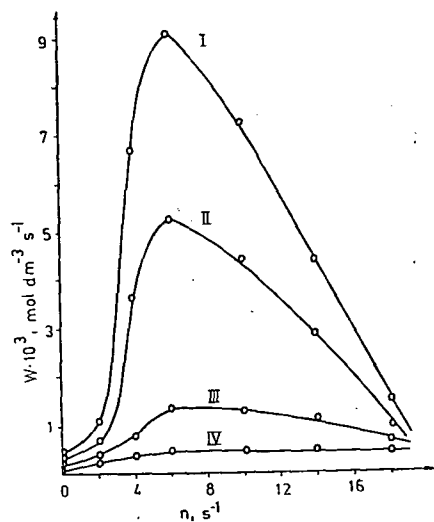


Рис. 6. Зависимость начальной скорости сополимеризации ( $W$ ) MMA со стиролом от интенсивности перемешивания ( $n$ ) при разных содержаниях стирола (масс. %): I — 25, II — 50, III — 75, IV — 100 ( $C_{in}=0.004 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $T=348 \text{ K}$ ).

ими сомономерами, наблюдаются аналогичные закономерности, найденным при гомополимеризации ММА, однако, с увеличением доли гидрофобных мономеров в полимеризующейся смеси, происходит постепенный переход к зависимостям, характерным для дисперсионной полимеризации последних.

### *Обсуждение полученных результатов*

Выяснение влияния гидродинамических условий проведения на кинетику дисперсионной безэмульгаторной полимеризации различных мономеров и установление механизма происходящих при этом явлений, оставались за пределами внимания большинства исследователей. Это может объясняться, прежде всего, несравненно большим промышленным значением мицеллярной и гранульной полимеризаций, в которых гидродинамические условия вовсе не имеют, или имеют только второстепенное значение, а также и тем, что гидродинамические условия проведения процесса являются почти невоспроизводимыми за пределами одной лаборатории. Таким образом, полученные данные могут носить только относительный характер, что затрудняет теоретическое обобщение экспериментальных данных. Однако, некоторые явления, происходящие во всех дисперсионных полимеризационных процессах, могут быть обнаружены и выяснены именно в более простых безэмульгаторных системах.

Авторы [6, 7], исследовавшие влияние интенсивности перемешивания на скорость полимеризации хорошо растворимого в воде мономера акрилонитрила ( $\sim 1.4 \text{ mol dm}^{-3}$  при 303 К) показали, что с повышением скорости вращения мешалки происходит уменьшение скорости полимеризации. В работах [5, 8] также было найдено, что полимеризация ММА (растворимость в воде  $\sim 0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  при 303 К) замедляется с повышением интенсивности перемешивания. Нами [11] было показано ранее, что как начальная, так и стационарная скорости безэмульгаторной дисперсионной полимеризации стирола (растворимость в воде  $\sim 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  при 303 К) в присутствии ПСК сначала возрастают с увеличением числа оборотов мешалки в единицу времени, затем, выше определенного числа, остаются постоянными.

Вопрос о причинах снижения скорости дисперсионной полимеризации акрилонитрила носит особый характер, поскольку при этом различие от наших систем наблюдается не только в степени водорастворимости мономера, но и в полном отсутствии растворения полимера в своем мономере.

Представлял интерес проведение изучения влияния интенсивности перемешивания на начальную скорость полимеризации ММА в условиях, обеспечивающих более тонкое регулирование скоростей сдвига в системе, чем в работе [8]. Это достигалось малыми размерами перемешивающего магнита и отсутствием в dilatометре отражающих выступов. Из данных *рис. 1* следует, что при принятых нами предосторожностях подготовки полимеризационных систем, в процессе не наблюдается выраженный индукционный период (экстраполяция прямых конверсии приводит к началу координат). Аналогичные прямые были получены во всех испытываемых нами системах и расхождения в рассчитанных скоростях полимеризации в повторных опытах не превышали 10%-ов.

Представленная на *рис. 2* зависимость рассчитанных начальных скоростей

полимеризации ММА от числа оборотов мешалки в единицу времени, отличается от данных работы [8] тем, что при использованных нами малых интенсивностях перемешивания, найдено возрастание скорости полимеризации. Наблюдаемое увеличение начальной скорости полимеризации является следствием увеличения скорости транспорта мономера в водную фазу, что, как известно, является прямой функцией степени дисперсности капель. Поскольку свободные радикалы инициатора находятся в воде, первоначально акт иницирования происходит в молекулярном водном растворе мономера. Там же происходит сначала рост цепей, затем с образованием полимерных частиц и адсорбированием ими мономера, образуются полимерно-мономерные частицы в которых продолжается процесс полимеризации с наиболее вероятным иницированием и обрывом цепей в их поверхностном слое. Такой механизм был предложен нами, в согласии с литературными представлениями, и на основании данных полученных при безмульгаторной дисперсионной полимеризации стирола иницированной ПСК [11]. Очевидно, в случае полимеризации ММА, при относительно малых интенсивностях перемешивания, механизм процесса не отличается от изложенного.

Однако, со значительным увеличением сдвиговых напряжений, вследствие меньшей вязкости и меньшего пограничного натяжения ММА с водой, чем у стирола, в системе более интенсивно происходит деформация и дробление капель мономера и увеличивается число микрокапель (осколки дробления макрокапель). Резко возросшая дисперсность мономера приводит к увеличению вероятности захвата каплями и микрокаплями полимерно-мономерных частиц. В этих условиях, во-первых, может увеличиваться скорость обрыва растущих полимерных цепей вследствие увеличения вероятности попадания одновременно большего числа радикалов в капли, и, во-вторых, не проявляется столь характерный для полимеризации ММА «гель эффект». В действительности, при скоростях оборотов мешалки, превышающих определенное значение (6 оборотов в секунду в наших условиях), наблюдается постепенное уменьшение начальной скорости полимеризации ММА, что видно из данных рис. 2.

Если предложенный выше механизм происходящих явлений соответствует действительности, то молекулярная масса полимеров должна уменьшаться не только с увеличением скорости полимеризации, но и при ее дальнейшем снижении с возрастанием интенсивности перемешивания. С целью проверки этого положения, было проведено выделение образовавшегося ПММА и определены относительные молекулярные массы полимеров, приготовленных при разных интенсивностях перемешивания системы. Полученные данные (приведены в *Таблице*) подтверждают изложенные, на основании данных рис. 2, представления о причинах появления максимума в скорости полимеризации в зависимости от интенсивности перемешивания.

В предыдущей нашей работе [11] мы отметили, что при подкрашивании олеорастворимым красителем «Суданом III» мономера стирола, после проведения безмульгаторной полимеризации в присутствии ПСК, дисперсия полистирола была бесцветной и лишь 5—10% по массе полимера была окрашенной и находилась в агрегированном состоянии. Из этого наблюдения бесспорно следовало наличие механизма с переходом мономера из капель в растущие полимерно-мономерные частицы. С этой же целью было проведено в данной

Таблица

Скорость полимеризации ММА ( $W$ ) и относительная молекулярная масса полимеров ( $M_p$ ), полученных при разных интенсивностях перемешивания (обороты мешалки —  $n$ )\*

Интенсив. перемеш. $n, s^{-1}$	Скорость полим. $W \cdot 10^4$ $mol\ dm^{-3}\ s^{-1}$	Молекул. масса $M_p \cdot 10^{-6}$
0	1.79	2.2
2	4.78	1.4
4	14.7	1.2
6	24.0	1.1
10	18.8	0.95
14	11.5	0.85
18	4.01	0.80

\*  $T = 333.15\ K, C_{in} = 0.01\ mol\ dm^{-3}$

работе подкрашивание мономера ММА «Суданом III» и проведены полимеризации при разных скоростях перемешивания систем. Образовавшиеся дисперсии ПММА были розоватого цвета, наряду с небольшим количеством (10—15% по массе) более крупных красных частиц. Установить количественную зависимость между скоростью перемешивания и распределением краски в дисперсии ПММА нам не удалось. Основная причина этого состояла в том, что дисперсные частицы были слипшиеся и неоднородны. В целом, наблюдаемые нами явления при полимеризациях с окрашенными мономерами, находятся в соответствии с описанным механизмом образования частиц в работе [1, ст. 96] для неполярных и полярных мономеров. Таким образом, полученные нами результаты по опытам с подкрашиванием мономера, также подтверждают развитые выше представления о механизме происходящих явлений в полимеризующихся системах под действием перемешивания.

Изучение влияния концентрации инициатора ПСК на начальную скорость безэмульгаторной полимеризации ММА, привело к несколько неожиданному результату. В более широком интервале концентраций ПСК, обнаружен максимум на кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора (рис. 3). Однако, снижение скорости полимеризации при повышенных концентрациях инициатора можно объяснить высаливающим действием ПСК, что приводит к уменьшению растворимости мономера и замедлению его транспорта к местам полимеризации.

Из сложной зависимости начальной скорости полимеризации от скорости перемешивания и концентрации ПСК, получается общая зависимость, представленная на рис. 4. Из данных этого рисунка следует возможность оптимизации безэмульгаторных процессов полимеризации, при знании закономерностей влияния названных факторов на скорость реакции.

Ввиду большого значения степени водорастворимости мономера на безэмульгаторный процесс полимеризации, представлял интерес изучить влияние интенсивности перемешивания на кинетику сополимеризации ММА с такими мономерами, которые имеют очень малую растворимость в воде, как, например, стирол ( $\sim 0.04\ mol\ dm^{-3}$ ) и БМА ( $\sim 0.005\ mol\ dm^{-3}$ ). Условия проведения

полимеризаций, результаты которых представлены на рис. 5 и 6, были подобраны таким образом, чтобы начальные скорости сополимеризаций были примерно одного порядка. Из данных приведенных на этих рисунках следует, что с увеличением доли менее гидрофильных мономеров в полимеризующейся смеси, характерная, проходящая через максимум, зависимость скорости полимеризации ММА от интенсивности перемешивания, постепенно переходит в вид с достижением предельной скорости, найденного ранее для стирола [11]. Замечательным является то обстоятельство, что, в соответствии с меньшей растворимостью БМА в воде, уже при 50%-ном содержании его в полимеризующейся смеси, наблюдается зависимость скорости полимеризации от интенсивности перемешивания полностью соответствующая характерной для неполярных мономеров. В противоположность этому, даже при 75%-ном содержании стирола в смеси с ММА, все еще обнаруживается максимум скорости полимеризации от интенсивности перемешивания системы.

Таким образом, подытоживая изложенные выше результаты, можно прийти к выводу, что в безэмульгаторных дисперсионных полимеризациях, осуществляемых в присутствии ПСК, гидродинамические условия проведения процесса в значительной мере влияют на скорость образования и молекулярную массу получаемых полимеров. Очевидно, что наибольшее значение из физических свойств мономеров имеет их водорастворимость, в определении характера влияния гидродинамических условий проведения процесса на кинетику и топохимию прохождения полимеризации или сополимеризации, для растворяющих свой полимер мономеров.

Авторы выражают свою благодарность Т. П. Пановой и Л. А. Корытной за участие в выполнении экспериментальной части работы.

#### Литература

- [1] *Eliseeva, V. I., S. S. Ivanchev, S. I. Kuchanov, A. V. Lebedev*: Emulsion polymerization and its applications in industry, Plenum Publ., New York, 1981.
- [2] *Кучер, Р. В., В. И. Карбан*: Химические реакции в эмульсиях, «Наукова думка», Киев, 1973.
- [3] *Lissant, K. J.* (Editor): Emulsions and emulsion technology, Academ. Press, London—New York, 1974.
- [4] *Smith, A. L.* (Editor): Theory and practice of emulsion technology, Academ. Press, London—New York, 1976.
- [5] *Рутковский, Б. Н., Г. С. Гончаров*: Ж. прикл. хим., **26**, 426, 434 (1953).
- [6] *Thomas, W. M., E. H. Gleason, G. Mino*: J. Polym. Sci., **24**, 43 (1957).
- [7] *Роскин, Е. С.*: Ж. прикл. хим., **30**, 1030 (1957), **32**, 676 (1959).
- [8] *Цветков, Н. С.*: Вестн. Львовского унив., сер. хим., вып. 6, 13 (1963).
- [9] *Андор, И. А., А. И. Юрженко, А. Э. Шамракова*: (Сборн.) Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов, «Химия», Москва, 1971. ст. 41.
- [10] *Иванчев, С. С., И. А. Андор, Н. И. Соломко*: Ж. прикл. хим., **46**, 1724 (1973).
- [11] *Андор, И. А., И. Древени*: Acta Phys. Chem. Szeged, **24**, 491 (1978).
- [12] *Липатов, Ю. С., А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский*: Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», Киев, 1971. ст. 52.

#### EFFECT OF HYDRODYNAMIC PARAMETERS IN THE DISPERSION POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

*J. A. Andor and I. Dreveni*

The effect of stirring intensity was studied in the polymerization of methylmethacrylate without emulsifier, and in the copolymerization of methylmethacrylate with butylmethacrylate and styrene. The experimental results are interpreted and a mechanism is described for the formation of polymer and of polymer particles, in the reaction, initiated by  $K_2S_2O_8$ .